



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: 0 219 809
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86114294.1

(51) Int. Cl. 1: C08C 19/44

(22) Anmeldetag: 16.10.86

(30) Priorität: 24.10.85 DE 3537770

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.04.87 Patentblatt 87/18

(44) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Bronstert, Klaus, Dr.
Gartenstrasse 26
D-6719 Carlsberg(DE)
Erfinder: Mueller, Wolfgang F., Dr.
Hahnenweg 20
D-6730 Neustadt(DE)

(54) Salze mehrwertiger Kationen von Polymerisaten von konjugierten Dienen.

(57) Polymerisate und Copolymerisate von konjugierten Dienen und Vinylaromaten mit einer Carboxylengruppen, die als Salze vorliegen, wobei die Salze Metallkationen oder Metallkationenkomplexe enthalten, die mindestens zweiwertig sind. Sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger Salze von Carboxylengruppen enthaltenden Polymerisaten und die Verwendung zur Modifizierung von thermoplastischen Massen oder als vulkanisierbare Massen.

EP 0 219 809 A1

Salze mehrwertiger Kationen von Polymerisaten von konjugierten Dienen

Die Erfindung betrifft kautschukartige Polymerisate von konjugierten Dienen mit Carboxylendgruppen, die als Salze vorliegen, wobei die Salze Metallkationen oder Metallkationenkomplexe enthalten, die mindestens zwei positive Ladungen tragen. Die Polymerisate der konjugierten Diene können als Homopolymerisate der konjugierten Diene oder als Polymerisate vorliegen, wobei das Comonomere ein anderes konjugiertes Dien oder eine vinylaromatische Verbindung sein kann.

Polymerisate bzw. Copolymerisate von konjugierten Dienen und/oder Vinylaromataten, z.B. Blockpolymerisate von Dienen und Styrol, die mit Lithiumkohlenwasserstoff erhalten wurden und die Carboxylendgruppen tragen, sind bekannt. So z.B. aus der DE-OS 27 23 905, wobei man diese Verbindungen dadurch erhält, daß man zunächst Styrol und danach Styrol/Isopren-Mischung der Polymerisation unterwirft und dann das Blockpolymerisat zunächst mit Alkylenoxid, z.B. Ethylenoxid umsetzt und das Umsetzungsprodukt einer weiteren Reaktion mit einem cyclischen Dicarbonsäureanhydrid einer ungesättigten Dicarbonsäure unterwirft. Man erhält Polymerisate, die neben einer Carboxylendgruppe eine reaktionsfähige, polymerisierbare Doppelbindung am Kettenende tragen. Die nach diesem Verfahren erhaltenen polymerisierbaren Polymerisate werden mit radikalisch polymerisierbaren Monomeren gemischt und in Gegenwart von Radikalbildnern zu Ppropfmischpolymeren polymerisiert. Aus der DE-OS 27 23 905 ist kein Hinweis auf die weitere Umsetzung der kettenendständigen Carboxylgruppe zu entnehmen.

Aus der japanischen Patentschrift JA 56/118 405 ist die Umsetzung von Blockpolymerisaten aus Dienen (z.B. Butadien) und Vinylaromataten (z.B. Styrol) mit ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäurederivaten zu carboxylgruppenhaltigen Blockpolymerisaten bekannt. Die Blockpolymerisate werden durch anionische Lösungspolymerisation von Dien/Vinylaromatgemischen mit Lithiumalkylen als Initiatoren hergestellt. Nach der Isolierung der Blockpolymerisate erfolgt in einem separaten Verfahrensschritt bei hoher Temperatur (190 bis 210°C) die Umsetzung der Blockpolymerisate mit der ungesättigen Dicarbonsäureverbindung zu den carboxylgruppenhaltigen Blockpolymerisaten in einem Extruder. Die carboxylgruppenhaltigen Blockpolymerisate werden anschließend in Lösung mit monovalenten Metallverbindungen (z.B. Alkalialkoholaten oder Alkalihydroxiden) versetzt und in ionisch vernetzte Blockpolymerisate überführt. Die ionisch vernetzten Blockpolymerisate besitzen gegenüber den nicht

vernetzten Blockpolymerisaten eine bessere mechanische Festigkeit und eine geringere bleibende Dehnung. Die ionisch vernetzten Blockpolymerisate werden als thermoplastische Elastomere bei niedrigem Vinylaromatengehalt oder als thermoplastische Formmassen bei hohem Vinylaromatengehalt eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es dagegen, die mechanischen und die verarbeitungstechnischen Eigenschaften von kautschukartigen Polymeren auf Basis von Dienpolymerisaten bzw. von Diencopolymerisaten mit Vinylaromataten zu verbessern. Kautschukartige Polymere auf Basis von Dienpolymerisaten oder -copolymerisaten haben häufig den Nachteil, daß sie einen kalten Fluß besitzen. Bei längerem Lagern verkleben und verbacken deshalb die kautschukartigen Polymerisate. Durch Erhöhen des Molekulargewichtes kann der kalte Fluß reduziert werden, doch hat man dann den Nachteil, daß sich die kautschukartigen Polymerisate zunehmend verschlechter verarbeiten lassen.

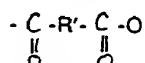
Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch Polymerisate von konjugierten Dienen mit Carboxylendgruppen gelöst wird, die als Salze der allgemeinen Formel vorliegen



worin

M ein Metallkation oder ein Metallkationenkomplex,

X eine Gruppierung der allgemeinen Formel



womit R' ein zweiwertiger organischer Rest ist, Y eine Alkylenoxideinheit und R ein Polymerisat von konjugierten Dienen ist.

n gleich 2 bis 10 und

a gleich bis 10 sein kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten der konjugierten Diene durch anionische Polymerisation dieser Verbindungen, Umsetzung der erhaltenen Polymerisate mit Alkylenoxid und cyclischen Dicarbonsäureanhydriden, wobei man die erhaltenen Umsetzungsprodukte mit Metallalkoholaten, Metallalkylen, Metallhalogeniden, Metalloxiden oder Metallhydroxiden einsetzt und überschüssiges Dicarbonsäureanhydrid durch Derivatisieren markiert oder entfernt.

Außerdem sind Gegenstände der Erfindung die Verwendung derartiger Polymerisate zur Modifizierung thermoplastischer Massen und die Verwendung als vulkanisierbare Massen.

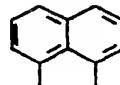
Weitere Gegenstände der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

Die erfindungsgemäßen Salze der Polymerisate der konjugierten Diene und der Copolymerisate konjugierter Diene untereinander bzw. mit Vinylaromaten mit Carboxylenidgruppen haben hervorragende mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig sehr gutem Verarbeitungsverhalten. Insbesondere haben die erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber Polymerisaten gleicher Zusammensetzung und gleichen Molekulargewichts einen stark verminderten kalten Fluß bei nahezu unverändert guter Fließfähigkeit.

In den Salzen der oben angegebenen allgemeinen Formel ist M ein Metallkation oder ein Metallkationenkomplex. Die Kationen bzw. die Kationenkomplexe haben mindestens zwei positive Ladungen. In der Formel kann die Zahl n außer 2 auch 3 oder 4 sein. Bevorzugt sind Metallkationen, wie Al⁺⁺⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺, Ni⁺⁺, Zr⁺⁺ oder Cd⁺⁺. Es können aber auch Kationenkomplexe Verwendung finden, z.B. solche, die mehrere Metallkationen enthalten. Geeignet sind folgende Strukturen:



30



35

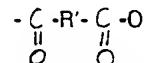
Die Gruppierung Y ist eine Alkylenoxidgruppierung. Bevorzugt sind solche Gruppierungen, die vom Ethylenoxid, Propylenoxid oder Styroloxid erhalten werden. Erfindungsgemäß sind aber auch solche Salze, bei denen die Gruppierung X direkt mit dem Radikal R in Verbindung steht. In der allgemeinen Formel ist wie oben bereits ausgeführt, n = 2 oder eine ganze Zahl bis 10, also vorzugsweise 3 oder 4, a kann 0 sein oder eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4.

R ist ein Radikal eines Polymerisats eines konjugierten Dienls, das durch Lithiumalkyleinwirkung auf die Ausgangsmonomeren erhalten wurde. Es können die konjugierten Diene für sich allein polymerisiert werden. Beispiele von konjugierten Dienen, die in die Polymerisate einpolymerisiert sein können, sind Butadien, Isopren oder 2,3-Dimethylbutadien. Besonders bevorzugt sind Butadien oder Isopren.

Es können aber auch Copolymerisate, das Radikal R bilden. Ausgangsstoffe für diese Polymerisate sind neben den Dienen monovinylaromati-

Me kann Al⁺⁺⁺ oder Cr⁺⁺⁺ sein; r ist eine ganze Zahl zwischen 0 und 20; vorzugsweise 0 und 10; R* ist Wasserstoff oder ein kurzkettiges Alkyradikal.

5 In der allgemeinen Formel ist X eine Gruppierung der allgemeinen Formel



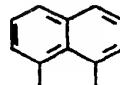
10 In dieser allgemeinen Formel ist R' ein zweiwertiger organischer Rest. Derartige Gruppierungen ergeben sich, wenn man cyclische Dicarbonsäureanhydride mit den durch anionische Polymerisation unter Lithiumalkyl-Katalyse erhaltenen

15 Dienpolymerisaten zunächst mit Alkylenoxid und anschließend mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden umsetzt. Als cyclische Dicarbonsäureanhydride, die schließlich den Rest der allgemeinen Gruppierung ergeben, kommen

20 aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäureanhydride in Frage. Bevorzugt sind derartige Gruppierungen, die von der Maleinsäure; der Bernsteinsäure, der Phthalsäure, der Glutarsäure oder der 1,8-Naphthalindicarbonsäure

25 herrühren. R' ist = -CH₂-CH₂-, -CH=CH-, -CH₂-CH₂-

30



35

sche Monomere, wie Styrol, seitenkettenalkylierte Styrole, wie α -Methylstyrol und die kernsubstituierten Styrole, wie Vinyltoluol oder Ethylvinylbenzol. Die monovinylaromatischen Monomeren können aber auch in Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt ist jedoch Styrol für sich allein.

40 Statistische Copolymerisate aus Dienen und monovinylaromatischen Verbindungen erhält man, wenn man Mischungen aus z.B. Styrol und Butadien z.B. in Gegenwart von Ethern wie Tetrahydrofuran der Polymerisation unterwirft. Die Glasübergangstemperatur dieser Polymeren liegt unter 0°C, vorzugsweise unter -15°C. Der Polymerisatanteil R kann auch so aufgebaut sein, daß die olefinischen Doppelbindungen, die von den Dienbausteinen herrühren, ganz oder teilweise hydriert sind.

45 50 Die erfindungsgemäßen Salze von Carboxylenidgruppen enthaltenden Polymerisaten finden als Kautschuke oder vulkanisierbare Massen Verwendung. Der Polymerisatanteil R enthält mehr als 50 Gew.% Anteil an einpolymerisierten Dienen, vor-

zugsweise sind zwischen 70 und 100 % Diene einpolymerisiert. Der restliche Anteil, der sich auf 100 % ergänzt, entfällt auf die einpolymerisierten monovinylaromatischen Verbindungen im Radikalrest R.

Die Polymerradikale R haben eine Molmasse, die im Bereich von 5 000 bis 500 000, vorzugsweise im Bereich von 10 000 bis 250 000 liegt.

Die Einheit Y ist eine Alkylenoxideinheit, vorzugsweise vom Ethylenoxid, Propylenoxid oder Styroloxid herrührend. Die Zahl a kann 1 bis 10 sein, vorzugsweise 1 bis 4. Man erhält diese Alkylenoxideinheiten Y, indem man das noch lebende durch Lithiumalkylpolymerisation erhaltene Polymerisat mit den Alkylenoxiden umsetzt. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung im Verhältnis 1 Mol Alkylenoxid zu 1 Mol des lebenden Polymeren.

Die Gruppierung Y hat die oben angegebene allgemeine Formel. Sie wird eingebaut, indem man das Umsetzungsprodukt der lebenden Polymeren mit Alkylenoxiden mit den cyclischen Dicarbonsäureanhydriden umsetzt.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Polymerisate der konjugierten Diene ist die anionische Polymerisation der Diene, die Umsetzung der erhaltenen Polymerisate mit Alkylenoxid und die anschließende Umsetzung mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden. Die erhaltenen Carboxylendgruppen enthaltenden Polymerisate werden anschließend mit Metallalkoholaten oder mit Metallalkylen umgesetzt. Die Umsetzung mit Metallalkoholaten kann dabei so erfolgen, daß die Zahl der Carboxylgruppen enthaltenden Polymerradikale m gleich der Zahl der Ladungen des Metallkations bzw. des Metallkationkomplexes n ist. Man kann aber auch, wie oben angegeben, die Verhältnisse so wählen, daß m 1 bis 10 ist, wobei n 2, 3 oder auch 4 ist. Die Umsetzung von Metallalkoholaten mit Carbonsäuren ist bekannt. Sie ist z.B. in Kirk-Orthmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 2. Ausgabe, Band 1, Seite 832 bis 851 beschrieben.

Die Umsetzung der Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate kann aber auch mit Metallalkylen erfolgen; beispielsweise Aluminiumtriethyl, Aluminiumtri-tertiärbutyl, Zinkdiethyl u.a. Das mehrwertige Kation kann auch in Form seiner Oxide oder Hydroxide zugesetzt werden; z.B. ZnO. Überschüssiges Dicarbonsäureanhydrid muß, um gute Eigenschaften zu erhalten durch Derivatisieren maskiert oder entfernt werden; z.B. durch Umsetzen des Dicarbonsäureanhydrids mit Metallhydroxyden (z.B. NaOH) zu den entsprechenden Salzen oder durch Umsetzen mit Metallalkoholaten zu den entsprechenden Salzen der Halbester der Dicarbonsäure n. Eine andere Möglichkeit ist das Entfernen des Dicarbonsäureanhydrids mittels hochsie-

denden Schleppmittels bei hohen Temperaturen im Vakuum.

Die erfindungsgemäß in Salze der Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate können zur Modifizierung von thermoplastischen Massen oder als vulkanisierbare Massen Verwendung finden.

Beispiele (Salze mehrwertiger Kationen von Polymerisaten von konjugierten Dienen)

Herstellung der Carboxylgruppen enthaltenden Dienpolymerisate

In einem 5 l-Edelstahl-Normkessel wird unter Stickstoff-Atmosphäre gereinigtes und getrocknetes Cyclohexan als Lösungsmittel eingefüllt und die entsprechende Menge des entstabilisierten Diens oder der entstabilisierten Monomerenmischung zugegeben. Zur Entstabilisierung wird Butadien mit n-Butyllithium versetzt und bei -5°C abdestilliert; Isopren wird durch Destillation über eine mit Al_2O_3 , gefüllte Kolonne vom Stabilisator befreit. Dann wird die Reaktionsmischung auf 40°C erwärmt und die Polymerisation durch Zugabe der berechneten Initiatormenge (sek. Butyllithium) gestartet. Bei einer Innentemperatur von 65 bis 70°C wird in 3 Stunden auspolymerisiert; dann wird die Reaktionsmischung auf 40°C abgekühlt und das in 50 ml Cyclohexan gelöste Alkylenoxid wird zur lebenden Polymerlösung gegeben, um das Carbanion in das entsprechende polymere Alkoholat-Anion zu überführen; für vollständigen Umsatz wird 1 Stunde gerührt. Dann wird das cyclische Dicarbonsäureanhydrid zugegeben und es wird eine weitere Stunde bei 40°C gerührt. Es entsteht der polymere Halbester der Dicarbonsäure als Li-Salz, der der polymere Halbester der Dicarbonsäure direkt mit dem mehrwertigen Kation umgesetzt wird.

Das mehrwertige Kation wird als Alkoholat oder als Metallalkyl gelöst in Toluol, THF oder in einem anderen inerten Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, zu dem polymeren Halbester gegeben. Das Molverhältnis von polymerem Halbester zu Kation beträgt 1 zu 1 bis 1 zu 10. Die Viskosität der Polymerlösung steigt nach Zugabe des mehrwertigen Kations sofort stark an. Um überschüssige Alkyl- oder Alkoxygruppen vom Kation abzuspalten und das mehrwertige Kation in die entsprechenden Oxo- bzw. Hydroxokomplexe zu überführen, kann Wasser in äquimolarer Menge oder im Überschuß zur Polymerlösung gegeben werden. Vor der Aufarbeitung werden 0,5 Gew.% eines phenolischen Stabilisators, bezogen auf das Polymere, zugegeben. Dann wird eine viskos Polymerlösung durch Eingießen in Isopropanol ausgefällt, zw. mal mit Isopropanol gewaschen und unter N_2 -Atmosphäre

bei 90°C über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausführung der einzelnen Beispiele siehe nachfolgende Tabelle.

Tabelle 1: Synthese und Analytik der Salze mehrwertiger Kationen von Polymerisaten von konjugierten Dienen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Cyclo- hexan [mL]	Buti- [mMol]	Dien [mMol]	Alkylenoxid [mMol]	Anhydrid [mMol]	Variante Hc-Verbindung	VZ	vor nach Kationenzuabt
1	3.000	6,3	Bu	500	E0	12,0	HSA	12,0
2	3.000	6,5	Bu	500	P0	12,0	BSA	16,0
3	3.000	10,0	I	500	E0	20,0	HSA	20,0
4	3.000	6,5	I	500	Styrol- oxid	9,0	BSA	17,0
5	3.000	7,2	Bu	500	E0	8,0	Itacon- säureanhydrid	15,0
6	3.000	7,7	Bu	250	E0	8,5	BSA	16,0
7	3.000	7,2	Bu	450	E0	8,0	PSA	14,0
			S	50				

Beispiel 8

BuLi: se. Butyllithium; Bu: Butadien; I: Isopren; S: Styrol; EO: Ethylenoxid; PO: Propylenoxid;
 PSA: Phthalisäureanhydrid; MSA: Maleinsäureanhydrid; BSA: Bernsteinäureanhydrid;
 VZ: Viskositätszahl gemessen bei 25°C in Toluol (0,5 g Polymer in 120 ml Toluol) gemäß DIN 51 562

In diesem Beispiel wird die Verringerung des kalten Flusses bei Polybutadien nach dem erfundungsgemäßen Verfahren durch Umwandlung der Carboxylendruppe in das A2-Salz gezeigt.

Eine Polymerlösung, die wie in Beispiel 2 hergestellt wurde, wurde in 2 Teile unterteilt. Teil 1 wurde ohne Vorbehandlung mit Isopropanal aus-

gefällt und zum Polymer aufgearbeitet. Teil 2 wird vor der Aufarbeitung mit 9 mMol A2-Ethylat versetzt. Aus den Polymeren wurden Kugeln von je 20 g geformt, diese auf Glasplatten gelegt und bei Zimmertemperatur die mit der Zeit wachsende Fläche bestimmt, die von den auseinanderfließenden Kugeln bedeckt wird.

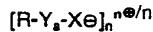
Tabelle: Bestimmung des kalten Flusses von Polybutadien

VZ Toluol nach Minuten	Ausgangspolymer Fläche in cm ²	Polymer A2-Isopropylat Fläche in cm ²
0	8	7,1
15	23,7	8,0
60	26,4	9,0
300	52,8	15,9
1440	69,4	28,3
5760	78,5	28,5

worin R' ein zweiwertiger organischer Rest ist,

Ansprüche

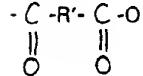
1. Polymerisate und Copolymerisate von konjugierten Dienen und Vinylaromaten mit einer Carboxylenendgruppe, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Salze der allgemeinen Formel vorliegen



worin

M ein Metallkation oder ein Metallkationenkomplex,

X eine Gruppierung der allgemeinen Formel



Y eine Alkylenoxideinheit und

R ein Polymerisat oder Copolymerisat von konjugierten Dienen und/oder Vinylaromaten ist,

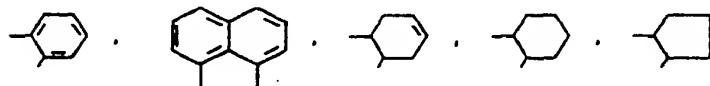
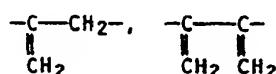
n gleich 2 bis 10 und

a gleich 1 bis 10 sein kann.

2. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M gleich Al⁺⁺⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺, Sr⁺⁺, Zn⁺⁺, Ni⁺⁺, Zr⁺⁺ oder Cd⁺⁺ ist.

3. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Oxo-oder Hydroxokationenkomplex des Al, Mg oder Zn sein kann.

4. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R' gleich -CH₂-CH₂-, -CH=CH-, -CH₂-CH₂-CH₂-,



ist; wobei diese Reste selbst wiederum durch kurze Alkylketten (C_n-C_m) und/oder Halogen substituiert sein können.

5. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten konjugierter Diene gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das überschüssige cyclische Dicarbonsäureanhydrid zusammen mit dem Lösungsmittel evtl. in Gegenwart eines hochsiedenden Schleppmittels bei hohen Temperaturen im Vakuum abzieht.

6. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten konjugierter Diene gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Überschüsse des cyclischen Dicarbonsäureanhydrides vor/oder während der Isolierung der Polymerisate derivatisiert werden.

7. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten konjugierter Diene durch anionische Polymerisation der Diene, Umsetzung der erhaltenen Polymerisate

mit Alkylenoxid und cyclischen Dicarbonsäureanhydriden, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Umsetzungsprodukte mit Metallalkoholaten, Metallalkylen, Metallhalogeniden, Metalloxiden oder Metallhydroxiden umsetzt.

5 8. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten konjugierter Diene gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man auch das überschüssige cyclische Dicarbonsäureanhydrid durch Zugabe von Metallalkoholaten in die Salze der Halbesteine der entsprechenden Dicarbonsäuren überführt.

10 9. Verwendung von Polymerisaten und Copolymerisaten konjugierter Diene nach Anspruch 1 zur Modifizierung thermoplastischer Massen.

15 10. Verwendung von Polymerisaten konjugierter Diene nach Anspruch 1 für vulkanisierbare Massen.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 4294

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	
A	<p>PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 5, Nr. 195 (C-83)[867], 11. Dezember 1981; & JP-A-56 118 405 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) 17-09-1981 (Cat. D) * Zusammenfassung *</p> <p>---</p> <p>FR-A-2 352 008 (CPC INTERNATIONAL) * Patentanspruch 22 * & DE-A-2 723 905 (Cat. D)</p> <p>-----</p>		C 08 C 19/44
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4) C 08 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 21-01-1987	Prüfer VAN HUMBEECK F.W.C.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	